



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 80 301 C 2**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 D 11/02
C 09 B 67/08
// C09B 67/04

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 196 80 301.2-43
- ⑥⑥ PCT-Aktenzeichen: PCT/JP96/00696
- ⑥⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 96/28618
- ⑥⑧ PCT-Anmeldetag: 15. 3. 1996
- ⑥⑦ PCT-Veröffentlichungstag: 19. 9. 1996
- ④③ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 7. 5. 1997
- ④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 12. 2002

DE 196 80 301 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- ⑧① Unionspriorität:
7/56052 15. 03. 1995 JP
- ⑦③ Patentinhaber:
Fujitsu Isotec Ltd., Tokio/Tokyo, JP
- ⑦④ Vertreter:
Blumbach, Kramer & Partner GbR, 81245 München

- ⑦② Erfinder:
Sekioka, Chiaki, Inagi, Tokio/Tokyo, JP; Kiyota,
Kohei, Inagi, Tokio/Tokyo, JP; Sugie, Masaru, Inagi,
Tokio/Tokyo, JP
- ⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 31 15 532 A1
US 50 85 698 A
EP 06 72 538 A1

- ⑤④ Pigmenthaltige Tinte für Tintenstrahldrucker
- ⑤⑦ Tinte für Tintenstrahldrucker, die Wasser, ein Pigment,
ein in Wasser unlösliches oder gering wasserlösliches,
hydrophiles Polymermaterial, das gewählt ist aus der
Gruppe, die besteht aus Isobutyl-Maleinsäureanhy-
drid-Copolymer-Harzen, copolymerisierten Nylon-Mate-
rialien, Polyvinylisobutylether und Polyvinylethylether,
wobei das Pigment mit dem wasserunlöslichen oder ge-
ring wasserlöslichen hydrophilen Polymermaterial über-
zogen ist, und eine Dispersion eines unter UV-Strahlung
härtenden Monomers oder Oligomers aufweist.

DE 196 80 301 C 2

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Tinte für Tintenstrahldrucker, die eine niedrige Viskosität und eine hohe Dispergierbarkeit aufweist und die in hoher Konzentration ein Pigment enthält.

5 [0002] Als Drucktinten sind farbstoffhaltige Tinten, in denen ein Farbstoff als Färbemittel in einem Lösungsmittel gelöst ist, und pigmenthaltige Tinten, in denen ein festes Pigment als Färbemittel in einem flüssigen Medium dispergiert ist, erhältlich. Die pigmenthaltige Tinte zeigt allgemein keine Entfärbung, behält die Echtfarbe bei und ist ausgezeichnet im Hinblick auf ihre Schärfe, verglichen mit einer farbstoffhaltigen Tinte.

10 [0003] Herkömmliche Tinten für Tintenstrahldrucker sind vornehmlich Farbstoff enthaltende Tinten. Diese Tinten weisen jedoch Nachteile in Bezug auf ein Ausbluten, die Lichtbeständigkeit, die Wasserbeständigkeit usw. auf. Dementsprechend ist die Verwendung pigmenthaltiger Tinten erwünscht. Zur Überwindung der Nachteile wurden Tinten, die ein Pigment wie beispielsweise Ruß, Anilinschwarz usw. enthalten, konzipiert, wie dies in den japanischen ungeprüften Patentveröffentlichungen (Kokai) Nrn. 61-283,875, 64-6,074 und 1-31,881 offenbart ist. Die in diesen Patentveröffentlichungen offenbarten pigmenthaltigen Tinten haben jedoch Nachteile dahingehend, daß diese Tinten schlecht auf Aufzeichnungsmedien wie beispielsweise Papierblättern haften und daß eine Agglomeration und Sedimentation in der Tintenflüssigkeit stattfindet, wenn die Tinten Pigmente in hoher Konzentration enthalten. Als Ergebnis dessen ist es erforderlich, daß die Konzentration der Pigmente in den Tinten für Tintenstrahldrucker niedrig ist. Die japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-331,395 offenbart eine Tinte für Tintenstrahldrucker, in der Teilchen stabilisiert sind. Die in diesem Dokument offenbarte Tinte enthält Wasser, ein Färbemittel und wasserlösliches Polymer wie beispielsweise einen Polyvinylalkohol.

20 [0004] Um zu verhindern, daß eine Düse verstopft, ist es erwünscht, daß eine pigmenthaltige Tinte eine noch niedrigere Viskosität und eine hohe Dispergierbarkeit aufweist. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine Tinte zu schaffen, die eine relativ geringe Viskosität und eine hohe Dispergierbarkeit aufweist und ein Pigment in hoher Konzentration enthält. Da ein in Wasser unlösliches oder nur gering in Wasser lösliches Polymermaterial in der Tinte gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist das Polymermaterial nicht im gesamten Dispersionsystem verteilt, sondern ist beschichtungsartig auf die Oberfläche der Pigment-Teilchen aufgetragen. In Ergebnis ist es möglich, eine Tinte bereitzustellen, die eine niedrige Viskosität und eine hohe Dispergierbarkeit aufweist und die ein Pigment in hoher Konzentration enthält.

30 [0005] Die vorstehend genannte Aufgabe wird durch die Tinte gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der vorliegenden Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0006] Die Tinte wird beispielsweise hergestellt durch Lösen eines in Wasser unlöslichen oder gering wasserlöslichen, hydrophilen Polymermaterials, das aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Harzen, copolymerisierten Nylon-Materialien, Polyvinylisobutylether und Polyvinylethylether ausgewählt ist, in einem organischen Lösungsmittel, das mit Wasser mischbar ist wie beispielsweise THF (Tetrahydrofuran) und DMF (Dimethylformamid), Zusetzen eines Pigments, Dispergieren des Pigments mit einer Kugelmühle usw. und Verdampfen des organischen Lösungsmittels. Die Dispergierbarkeit des Pigments kann so durch Überziehen des Pigments mit einem in Wasser unlöslichen oder gering wasserlöslichen hydrophilen Polymermaterial verbessert werden. Als Ergebnis dessen kann die Sedimentation des Pigments verhindert werden. Da außerdem die Klebrigkeit eines derartigen Polymermaterials selbst hoch ist, kann die Haftung des Pigments an dem Druckmedium, wie beispielsweise einem Druckblatt, verbessert werden.

40 [0007] Die Tinte gemäß der vorliegenden Erfindung enthält außerdem ein oder mehrere unter UV-Strahlung härtbare(s) Monomer(e) oder Oligomer(e). Wenn ein Medium (Blatt Papier) mit der Tinte der vorliegenden Erfindung bedruckt wird, die ein härtbares Monomer oder Oligomer enthält, kann die Tinte darauf durch Bestrahlen des Mediums mit einer UV-Licht emittierenden Lampe (z. B. mit einer Intensität von 10 mW/cm²) bestrahlt werden, so daß das Monomer oder Oligomer augenblicklich härtet. Da eine derartige Tinte ein Monomer oder Oligomer mit einer niedrigen Viskosität enthält, hat die Tinte den Vorteil, daß ein Verstopfen am Kopf nicht auftritt, da die Tinte als ganzes eine geringe Viskosität aufweist und nicht härtet, bis UV-Strahlen eingestrahlt werden. Das unter UV-Strahlung härtbare Monomer oder Oligomer kann jedes herkömmliche, unter UV-Strahlung härtbare Monomer oder Oligomer sein. Beispiele dieser Monomere bzw. Oligomere schließen ein: TMPTA; DPHA; D-310; D-330 und MANDA (Handelsnamen; Hersteller: Firma Nippon Kayaku Co., Ltd.). Diese Verbindungen haben jeweils die nachfolgend genannten chemischen Formeln:

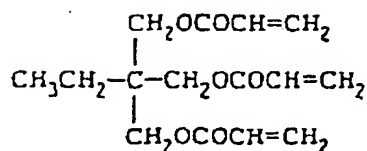
50

55

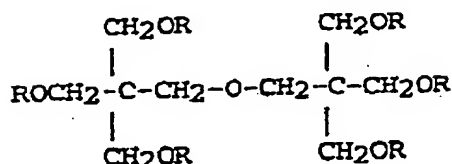
60

65

TMPTA

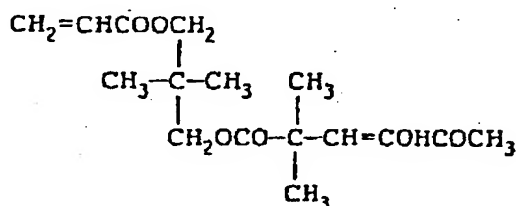


DPHA; D-310; D-330



worin fünf der Gruppen R Acryloyl-Gruppen sind und eine der Gruppen R eine Alkinoyl-Gruppe ist oder drei Gruppen R Acryloyl-Gruppen und drei der Gruppen R Alkinoyl-Gruppen sind, oder eine Mischung aus einer Verbindung, in der alle Gruppen R Acryloyl-Gruppen sind, und einer Verbindung, in der fünf der Gruppen R Acryloyl-Gruppen sind und eine der Gruppen R eine Hydroxy-Gruppe ist; und

MANDA



[0008] Geeignet als unter UV-Strahlung härtendes Oligomer ist auch ein Oligomer, das aus den vorstehend genannten Monomeren resultiert.

[0009] Herkömmliche Polymerisations-Initiatoren wie beispielsweise 2,4-Diethylthioxanthon und Benzophenon können als Polymerisations-Initiatoren für die Härtung unter UV-Strahlung verwendet werden.

[0010] Nützliche Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung schließen alle anorganischen und organischen Pigmente ein, die in herkömmlichen pigmenthaltigen Tinten verwendet werden, beispielsweise synthetische anorganische Pigmente wie Ruß, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Chromgelb und Titanweiß und synthetische organische Pigmente, wie Azo-Pigmente, Lack-Pigmente aus basischen Farbstoffen und Phthalocyanin-Pigmente. Außerdem können auch verschiedene Metalle und ihre Oxide usw. als Pigmente verwendet werden.

[0011] Die nützliche Teilchengröße der Pigmente liegt im Bereich von 0,01 bis 1 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,5 µm.

[0012] Wenn ein organisches Pigment verwendet wird, kann die Tinte der vorliegenden Erfindung bis zu etwa 10 Gew.-% des organischen Pigments enthalten, bezogen auf die gesamte Tintenzubereitung, und es sind allgemein Mengen im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% bevorzugt. Wenn ein anorganisches Pigment verwendet wird, kann die Tinte bis zu etwa 20 Gew.-% des anorganischen Pigments enthalten, allgemein Mengen im Bereich von 3 bis 10 Gew.-%.

Beispiele

[0013] Die vorliegende Erfindung wird weiter im Einzelnen unter Bezugnahme auf Beispiele veranschaulicht. Die Erfindung ist jedoch in keiner Weise auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

[0014] In eine Kugelmühle, die mit einer Temperatur-Steuerungseinheit ausgestattet war, wurden 100 g THF (Tetrahydrofuran), 8 g eines Pigments (Handelsname: Mitsubishi Carbon # 230) und 12 g eines Isobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Harzes gegeben. Die Substanzen wurden darin bei 40°C für eine Zeit von etwa 15 min dispergiert, bis die resultierende Teilchengröße nicht über 0,5 µm lag. Die in einer Menge von 120 g so erhaltene Dispersion wurde in eine Lösungsmittel-Abscheidevorrichtung (Destillationssäule) gegeben, und es wurden außerdem 1.000 g destillierten Wassers zugesetzt. Dem folgte ein Erhitzen und Rühren der Mischung unter Emulgieren. THF wurde anschließend so weit ver-

dampft, daß der THP-Gehalt nicht über 0,01% lag, bezogen auf das Gewicht des Wassers, und anschließend wurde das Wasser verdampft, bis der Wassergehalt in der Mischung 80 g betrug. Die so erhaltene Tinte wird bezeichnet als Dispersions-Tinte A.

- [0015] 50 Gewichtsteile der Dispersions-Tinte A, 40 Gewichtsteile destillierten Wassers, 5 Gewichtsteile Diethylenglykol und 5 Gewichtsteile Ethylalkohol wurden gerührt und in einem Supermühlen-Dispersionsmischer (Hersteller: Firma Inoue Seisakusho K. K.) gemischt, gefolgt von einem Schritt des Filtrierens der Mischung durch ein Filter (0,5 µm) unter Erhalt einer Tinte. Die Tinte hatte eine Viskosität von 2,8 cP bei 20°C und enthielt 4 Gew.-% des Pigments.

Beispiel 2

- [0016] Um die Wirkungen eines härtbaren Monomers, das in der Tinte enthalten ist, zu untersuchen, wurden 50 Gewichtsteile der Dispersions-Tinte A, 48 Gewichtsteile TMPTA und 2 Gewichtsteile Benzophenon gerührt und in einem Supermühlen-Dispersionsmischer (Hersteller: Firma Inoue Seisakusho K. K.) gemischt, gefolgt von einem Schritt des Filtrierens der Mischung durch ein Filter (0,5 µm) unter Erhalt einer Tinte. Die Tinte hatte eine Viskosität von 2,1 cP bei 20°C und enthielt 4 Gew.-% des Pigments.

Vergleichsbeispiel 1

- [0017] In einer Kugelmühle, die mit einer Temperatur-Steuerungseinheit verbunden war, wurden 92 g Wasser und 8 g desselben Pigments, wie es in Beispiel 1 eingesetzt worden war, bei 40°C für 15 min lang dispergiert, bis die resultierende Teilchengröße nicht mehr als 0,5 µm war. Die so erhaltene Tinte wird als Dispersions-Tinte B bezeichnet.
- [0018] 50 Gewichtsteile der Dispersions-Tinte B, 40 Gewichtsteile destillierten Wassers, 5 Gewichtsteile Diethylenglykol und 5 Gewichtsteile Ethylalkohol wurden gerührt und in einem Supermühlen-Dispersionsmischer (Hersteller: Firma Inoue Seisakusho K. K.) gemischt, gefolgt von einem Schritt des Filtrierens der Mischung durch ein Filter (0,5 µm) unter Erhalt einer Tinte. Die Tinte hatte eine Viskosität von 1,8 cP bei 20°C und enthielt 4 Gew.-% des Pigments.

Testverfahren

Test in der Anwendungsumgebung (Test 1)

- [0019] Proben, die wie oben beschrieben in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellt worden waren, wurden jeweils in Probenflaschen bei 5°C und 40°C drei Monate lang aufbewahrt.

Aufbewahrungstest in der Verpackungsumgebung (Test 2)

- [0020] Die Proben wurden jeweils in Probenflaschen bei -5°C bis 70°C drei Monate lang aufbewahrt.
- [0021] Die nachfolgend beschriebenen Tests 3 bis 6 wurden unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers (Handelsname: FMJP 201; Hersteller: Firma Fujitsu Ltd.) des Thermo-Tintenstrahl-Typs durchgeführt. Die in Beispiel 2 hergestellte Tinte wurde 1 s lang unter Verwendung einer UV-Lampe mit einer Intensität von 10 mW/cm² gehärtet.

Austragsstabilität (Test 3)

- [0022] Es erfolgte ein kontinuierlicher Austrag auf 1.000 Blätter bei Raumtemperatur (25°C), 5°C und 40°C. Die Aufzeichnungsstabilität wurde gemessen.

Druckdichte (Test 4)

- [0023] Im Handel erhältliche Recyclingpapier-Blätter (WR-Papier-Blätter; Hersteller: Firma Xerox) wurden bedruckt unter Erhalt von Proben, und die Dichte wurde mit einem Macbeth-Densitometer gemessen.

Druckqualität (Test 5)

- [0024] Die Recyclingpapier-Blätter, wie sie vorstehend erwähnt wurden, wurden mit einem Punkt bedruckt, und die Ausdehnung des Punkt-Durchmessers (Ausbluten) jedes Punkts und die Rundheit des Punkts wurden mit einem optischen Mikroskop beurteilt.

Haftfixierung gedruckter Zeichen (Test 6)

- [0025] Ein Papierblatt wurde unmittelbar nach dem Druck mit einem Papierblatt desselben Typs gerieben, und die resultierende Färbung wurde visuell beurteilt.

Test-Nummer	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	
1	@	O	x	
2	O	O	x	5
3	@	@	x	
4	1,2	1,2	0,9	
5	@	@	x	
6	O	@	x	10

Anmerkung: Die Ergebnisse wurden nach den folgenden Kriterien beurteilt.

Test 1 und 2

Es wurde weder eine Abscheidung der Aufzeichnungsflüssigkeit noch eine Sedimentation darin beobachtet: @
Obwohl eine Abscheidung der Aufzeichnungsflüssigkeit in geringem Umfang stattfindet, wurde keine Sedimentation beobachtet, und die Aufzeichnungsflüssigkeit wird durch leichtes Schütteln wieder in ihren Originalzustand zurückversetzt: O
Es wird eine Abtrennung der Aufzeichnungsflüssigkeit beobachtet, und die Aufzeichnungsflüssigkeit wird bei leichtem Schütteln nicht wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzt: x

Test 3

Stabiler Austrag: O
Austrag mit Unregelmäßigkeiten: x

Test 5

Gedruckter Punkt mit geringem Ausbluten und hoher Kreisförmigkeit: @
Gedruckter Punkt mit starkem Ausbluten und geringer Kreisförmigkeit: x

Test 6

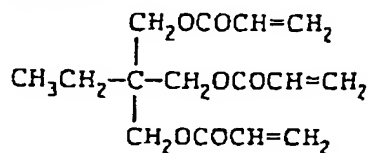
Es wird keine Färbung beobachtet: @
Obwohl die gedruckten Zeichen gut ausgeprägt sind, wird das gedruckte Blatt leicht beim Reiben gefärbt, wenn das Blatt vollständig bedruckt ist: O
Die Peripherien der gedruckten Zeichen werden beim Reiben gefärbt: x
[0026] Es wurde ein Thermo-Tintenstrahldrucker, der von der Firma Fujitsu Ltd. hergestellt worden war, bei diesen Beispielen verwendet. Ähnliche Ergebnisse werden jedoch auch mit anderen Thermodruckern oder Piezo-Tintenstrahldruckern erhalten.
[0027] Die Verwendung eines in Wasser unlöslichen oder gering wasserlöslichen, hydrophilen Polymermaterials, wie beispielsweise eines Isobutyl-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Harzes erhöht die Stabilität einer wässrigen Dispersion eines Pigments, das mit diesem Polymer überzogen ist, und verbessert die Haftung des Pigments an dem Medium (Papierblatt) während des Druckens aufgrund der Klebrigkeit des Polymermaterials.
[0028] Der Zusatz eines unter UV-Strahlung härtenden Monomers oder Oligomers senkt die Viskosität der Tinte als Ganzes, und es findet keine Härtung statt, solange eine Einstrahlung mit UV-Strahlen nicht erfolgt. Dementsprechend findet kein Verstopfen am Kopf statt. Ein Drucken kann also mit einer pigmenthaltigen Tinte durchgeführt werden, die exzellent in Bezug auf die Beständigkeit gegenüber Wasser und Licht ist, statt eine farbstoffhaltige Tinte zu verwenden.

Patentansprüche

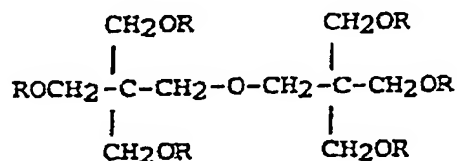
1. Tinte für Tintenstrahldrucker, die Wasser, ein Pigment, ein in Wasser unlösliches oder gering wasserlösliches, hydrophiles Polymermaterial, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Isobutyl-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Harzen, copolymerisierten Nylon-Materialien, Polyvinylisobutylether und Polyvinylethylether, wobei das Pigment mit dem wasserunlöslichen oder gering wasserlöslichen hydrophilen Polymermaterial überzogen ist, und eine Dispersion eines unter UV-Strahlung härtenden Monomers oder Oligomers aufweist. 55
2. Tinte nach Anspruch 1, bei der das Pigment ein synthetisches anorganisches Pigment ist, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Ruß, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Chromgelb und Titanweiß. 60
3. Tinte nach Anspruch 1, bei der das Pigment ein synthetisches organisches Pigment ist, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Azo-Pigmenten, Lack-Pigmenten von basischen Farbstoffen und Phthalocyanin-Pigmenten.
4. Tinte nach Anspruch 1, bei der das Pigment ein Metall oder Metalloxyd ist.
5. Tinte für Tintenstrahldrucker nach Anspruch 2, die bis zu 20 Gew.-% des Pigments, bezogen auf die Tinte, aufweist. 65
6. Tinte nach Anspruch 3, die bis zu 10 Gew.-% des Pigments, bezogen auf die Tinte, aufweist.
7. Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Teilchengröße des Pigments im Bereich von 0,01 bis 1 µm

liegt.

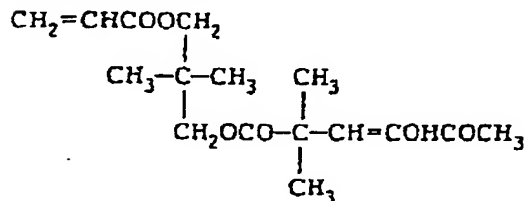
8. Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der das unter UV-Strahlung härtende Monomer ein Monomer ist, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus



oder



wobei fünf der R-Gruppen Acryloyl-Gruppen sind und eine R-Gruppe eine Alkinoyl-Gruppe ist oder drei der R-Gruppen Acryloyl-Gruppen sind und drei der R-Gruppen Alkinoyl-Gruppen sind, oder eine Mischung einer Verbindung, in der alle R-Gruppen Acryloyl-Gruppen sind, und einer Verbindung, in der fünf der R-Gruppen Acryloyl-Gruppen sind und eine R-Gruppe eine Hydroxy-Gruppe ist, und



oder

das unter UV-Strahlung härtende Oligomer ein Oligomer ist, das aus den Monomeren resultiert.